

A2087

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-372954

[ ST.10/C ]:

[ JP 2001-372954 ]

出 願 人

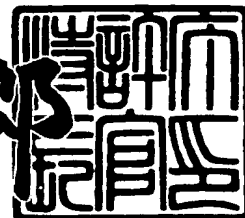
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2002年10月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3082761

【書類名】 特許願

【整理番号】 J07918

【提出日】 平成13年12月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 47/22

【発明の名称】 酸化反応器及び（メタ）アクリル酸類の製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 矢田 修平

【発明者】

    【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 保坂 浩親

【発明者】

    【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 小川 寧之

【発明者】

    【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 鈴木 芳郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086911

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 004787

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化反応器及び（メタ）アクリル酸類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応器本体と、該反応器本体から突設されたノズル及び／又はマンホールノズルとを有する酸化反応器において、

該ノズル及び／又はマンホールノズル内に不活性ガスを供給する手段を備えたことを特徴とする酸化反応器。

【請求項 2】 請求項 1 において、該ノズル及び／又はマンホールノズルが加温手段及び／又は保温手段を有することを特徴とする酸化反応器。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、該反応器本体内に酸化触媒が存在することを特徴とする酸化反応器。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、前記不活性ガスは窒素ガスであることを特徴とする酸化反応器。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、前記不活性ガスは廃ガスであることを特徴とする酸化反応器。

【請求項 6】 請求項 5 において、該廃ガスが該反応器本体から取り出される可燃性ガスの燃焼廃ガスであることを特徴とする酸化反応器。

【請求項 7】 プロピレン又はイソブチレンを酸化反応器内において接触気相酸化反応させて（メタ）アクロレイン又は（メタ）アクリル酸を製造する（メタ）アクリル酸類の製造方法において、

該酸化反応器が請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の酸化反応器であることを特徴とする（メタ）アクリル酸類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化反応器と、この酸化反応器を用いた（メタ）アクリル酸類の製造方法に関する。なお、本発明において、（メタ）アクリル酸類とは（メタ）アクロレイン又は（メタ）アクリル酸であり、（メタ）アクロレインとはアクロレイン又はメタアクロレインであり、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸又はメタ

クリル酸である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

周知の通り、アクリル酸を生成させる反応として、プロピレンの気相酸化法がある。このプロピレンを酸化してアクリル酸を得る方法には、アクロレインまでの酸化と次の段階のアクリル酸までの酸化の条件が異なるため、それぞれを別の触媒又は別の反応器で行う二段酸化プロセスと、一つの反応器に複数種類の触媒を充填して単一の反応器で酸化反応を行うプロセスとがある。

【 0 0 0 3 】

図 1 は二段酸化によりアクリル酸を生成させる工程図の一例であり、プロピレン、水蒸気及び空気がモリブデン系触媒等が充填された第一反応器及び第二反応器を経て二段酸化されてアクリル酸含有ガスとなる。このアクリル酸含有ガスを凝縮塔（クエンチ塔）にて水と接触させてアクリル酸水溶液とし、これに適当な抽出溶剤を加えて抽出塔にて抽出し、溶剤分離塔にて該抽出溶剤を分離する。次いで、酢酸分離塔にて酢酸を分離して粗アクリル酸とし、この粗アクリル酸から精留塔にて副生物を分離することによりアクリル酸精製物が得られる。

【 0 0 0 4 】

なお、近年では、上記のアクリル酸水溶液からのアクリル酸の回収を、抽出溶剤を用いて行う溶剤抽出法の代りに、水と共沸溶剤を用いて蒸留し、共沸分離塔の塔頂からは水と共沸溶剤との共沸混合物を留出させ、塔底からアクリル酸を回収する共沸分離法も行われている。

【 0 0 0 5 】

メタクリル酸を気相酸化法により製造する場合には、イソブチレンを気相酸化させる。二段酸化法の場合であれば、イソブチレンはメタアクロレインを経由してメタクリル酸まで酸化される。

【 0 0 0 6 】

このプロピレン又はイソブチレンの気相酸化反応は、酸化触媒が充填された酸化反応器内で行われる。この酸化反応器は、容器形状の反応器本体と、該反応器本体から突設されたマンホールノズルとを有する。マンホールノズルは、通常時

はリッドによってその先端部が閉鎖されており、反応器内の点検や触媒の交換時等に該リッドが開放される。

## 【 0 0 0 7 】

また、図示はしないが、各種センサやゲージ等を反応器に取り付けるために反応器本体にノズルが設けられ、該ノズルにセンサやゲージ等が取り付けられることが多い。反応器内の点検用窓開口を設けるために同様にノズルを設けることも多い。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ノズルやマンホールノズルは、反応器本体から突設されているため、ノズルやマンホールノズル内部は反応器本体内から見ると反応器本体内面から部分的に凹陷した凹所となっている。このような凹所では反応ガスが滞留し易い。そのため、（メタ）アクロレインのように酸化され易い物質のガスが該ノズル又はマンホールノズル内部に滞留して自動酸化を引き起こし、酸化反応が不安定になり易い。

## 【 0 0 0 9 】

また、該ノズル又はマンホールノズルが反応器本体から突設されているため、外気等により冷却されやすく、（メタ）アクロレインや（メタ）アクリル酸のような易重合性物質が液化、滞留して重合物を形成し、これらのノズルやマンホールノズルを閉塞させてしまい、運転停止時等におけるノズルやマンホールの開放を極めて困難にすることもある。

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、上記従来の問題点を解決し、反応器本体内面から凹陷する凹所でのガス滞留を解消し、反応器本体内での酸化反応が安定して進行する酸化反応器と、この酸化反応器を用いた（メタ）アクリル酸類の製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の酸化反応器は、反応器本体と、該反応器本体から突設されたノズル及

び／又はマンホールノズルとを有する酸化反応器において、該ノズル及び／又はマンホールノズル内に不活性ガスを供給する手段を備えたことを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 2 】

かかる本発明の酸化反応器にあっては、ノズル及び／又はマンホールノズル内に不活性ガスを供給して該ノズル及び／又はマンホールノズル内を不活性ガスでパージしているため、反応器本体内部からみて凹陷した該ノズル及び／又はマンホールノズル内での反応ガスの滞留が防止され、(メタ)アクロレインの自動酸化や、(メタ)アクロレイン、(メタ)アクリル酸の重合物生成も防止される。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の(メタ)アクリル酸類の製造方法は、かかる本発明の酸化反応器を用い、プロピレン又はイソブチレンから(メタ)アクロレイン又は(メタ)アクリル酸を製造することを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 4 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態の一例を、図を用いて説明する。図2は本発明の実施の形態に係る酸化反応器を用いたアクリル酸製造工程図、図3は酸化反応器のノズル部分の断面図、図4はマンホールノズル部分の断面図である。なお、本発明はその要旨を越えない限りこれらの具体例に限定されるものではない。

## 【 0 0 1 5 】

図2の通り、第1反応器10に対し空気がブロウ1、ライン2を介して供給され、燃焼廃ガスがライン13を介して供給され、プロピレンがライン3を介して供給される。

## 【 0 0 1 6 】

第1反応器10内にはモリブデン系等の酸化触媒が充填されており、酸化反応によりアクロレインが生成する。第1反応器10から流出したライン6内のアクロレイン含有ガスに対しライン5からスチーム及び空気が添加され、第2反応器20内に導入される。第2反応器20内にもモリブデン系等の酸化触媒が充填されており、アクロレインが酸化されてアクリル酸となる。アクリル酸ガスは、ラ

イン7からクエンチ塔（捕集塔）30に導入され、水と接触してアクリル酸水溶液となる。クエンチ塔30の塔頂からライン11を介して取り出される未反応プロピレン等を含んだガス成分は、ライン14から空気が添加され、廃ガス燃焼装置40にて燃焼し、燃焼ガスはブロワ12及びライン13を介して第1反応器10に導入される。この廃ガス燃焼装置40としては、燃焼用オイルを用いた焼却方式のものや、貴金属触媒を用いた接触酸化燃焼方式のものなど各種のものを用いることができる。

## 【0017】

また、図3の通り、センサやゲージ等41を反応器に取り付けるために、反応器本体10A又は20Aからノズル42を突設し、このノズル42にセンサやゲージ等41を取り付けている。このノズル42に不活性ガスの導入用ポート43が設けられている。

## 【0018】

また、図4の通り、各反応器10, 20には、内部点検や触媒の交換のためにマンホールノズル50が設けられている。マンホールノズル50は略円筒状であり、反応器10, 20の反応器本体10A又は20Aの外方に突設されている。突出方向の先端にはフランジ51が設けられ、リッド52がボルト等により取り付けられている。このマンホールノズル50に不活性ガスの導入用ポート53が設けられている。

## 【0019】

このノズル42及びマンホールノズル50に供給される不活性ガスとしては窒素ガス、炭酸ガス等が好適であるが、廃ガス燃焼装置40の燃焼廃ガスを用いてもよい。廃ガス燃焼装置40の燃焼廃ガスを用いる場合、廃ガス燃焼装置40としては貴金属触媒を用いた接触酸化燃焼方式のものが好ましい。この接触酸化燃焼方式の廃ガス燃焼装置からは酸素濃度が安定した燃焼廃ガスが得られ、ノズル42及びマンホールノズル50内の雰囲気を実際に爆発限界外組成にすることができる。

## 【0020】

このように構成された酸化反応器10, 20にあつては、酸化反応器本体10



A, 20Aの内面からみて凹陷するノズル42及びマンホールノズル50内に不活性ガスが導入されるため、反応ガスがノズル42及びマンホールノズル50内に滞留することがなく、アクロレインの自動酸化や重合物の堆積も防止される。

【0021】

なお、ノズル42やマンホールノズル50でのガスの凝縮を防止するために、ノズル42、マンホールノズルを例えば200℃程度のスチーム等を用いて加温する加温手段及び／又は保温手段を設けてもよい。

【0022】

図2のプロセスは、第1段反応器にプロピレンと空気、スチームを混合して供給し、主としてアクロレインとアクリル酸に酸化させ、次いで第2段反応器でアクリル酸を主成分とする反応生成ガスを得て、これをクエンチ塔に導いてアクリル酸を水溶液として捕集し、クエンチ塔からの廃ガスは全量燃焼装置で焼却し、この廃ガスを第1反応器の入口に供給する燃焼廃ガスのリサイクル方式となっているが、この他にワンパス方式、未反応プロピレンリサイクル方式等の方式を用いることもできる。

【0023】

ワンパス方式は、第2反応器出口ガスをリサイクルしない方法であり、第1反応器にプロピレンと空気、スチームを混合して供給し、主としてアクロレインとアクリル酸に転化させ、この出口ガスを生成物と分離することなく第2反応器へ供給する方法である。このとき、第2反応器で反応させるのに必要な空気およびスチームを第1反応器出口ガスに加えて第2反応器へ供給する方法も一般的である。

【0024】

未反応プロピレンリサイクル方式は、第2反応器出口で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸溶液として捕集し、該捕集装置よりの未反応プロピレンを含有する廃ガスの一部を第1反応器入口ガスに供給することにより、未反応プロピレンの一部をリサイクルする方法である。

【0025】

## 【実施例】

## 実施例 1

図 2 において、内径が 4 m の酸化反応器でシェル側に熱媒体の流路を変更するための邪魔板を設置した多管式熱交換型反応器を第 1 反応器 1 0 として用いてプロピレンの酸化反応を行った。その際、図 3 の通り、反応器に温度計及び圧力計設置用ノズル 4 2 (サイズ: 3 / 4 B) 及びマンホールノズル 5 0 (サイズ: 2 4 B) を設け、窒素ガスを各ノズル 4 2 に  $0.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$  及び、マンホールノズル 5 0 に  $70 \text{ Nm}^3/\text{h}$  の割合で供給した。

【0026】

この反応器で得られたガスは、主に窒素 67 wt %、アクロレイン 13 wt % からなる混合ガスであった。

【0027】

反応を 3 ヶ月継続したが、反応器出口でのアクロレインの自動酸化はおこらず、安定して運転を継続することができた。

【0028】

## 実施例 2

窒素ガスの代りに、図 2 のライン 1 3 からの廃ガス燃焼装置の廃ガスを用いたこと以外は、実施例 1 と同じ方法でプロピレンの酸化反応を行った。

【0029】

反応を 3 ヶ月間継続したが、反応器出口でのアクロレインの自動酸化はおこらず、安定して運転を継続することができた。

【0030】

## 実施例 3

実施例 1 と同様の反応器にアクロレイン酸化用の触媒を充填したものを第 2 反応器 2 0 として用いて、アクロレインの酸化反応を行った。

【0031】

また、この反応器の各ノズル 4 2 とマンホールノズル 5 0 は二重管構造として、外管側に  $200^\circ\text{C}$  のスチームを供給して加温を行った。これらのノズルへの窒素パージは実施例 1 と同様にして実施し、反応を行ったところ、主に窒素 67 w

t %、アクリル酸 1 3 w t % からなる混合ガスが得られた。反応を 3 ヶ月間継続したが、反応器のノズル 4 2 の閉塞は見られず、安定して運転を継続することができた。

#### 【 0 0 3 2 】

##### 比較例 1

各ノズル 4 2 に窒素ガスを供給せず、加温を行なわなかったこと以外は実施例 3 と同様に運転を行った。3 ヶ月後に反応器内を点検したところ、いずれのノズル 4 2 にも重合物が多量に付着していることが認められた。

#### 【 0 0 3 3 】

##### 比較例 2

各ノズル 4 2 及びマンホールノズル 5 0 に窒素ガスを供給しなかったこと以外は実施例 1 と同じ運転をおこなった。1 0 日後、反応器の出口温度がアクロレインの自動酸化により急に上昇しプラントを停止しなければならなかった。

#### 【 0 0 3 4 】

##### 【発明の効果】

以上の通り、本発明によると、酸化反応器のノズルやマンホールノズル部分での反応ガスの局所的な滞留を防止でき、安定して反応を長期にわたり継続することができる。本発明方法によると、（メタ）アクロレインの自動酸化や、（メタ）アクロレイン及び（メタ）アクリル酸の重合物によるノズル、マンホールの閉塞を防止して安定して（メタ）アクリル酸を製造することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

アクリル酸の製造工程図である。

##### 【図 2】

アクリル酸の製造工程図である。

##### 【図 3】

反応器のノズル付近の断面図である。

##### 【図 4】

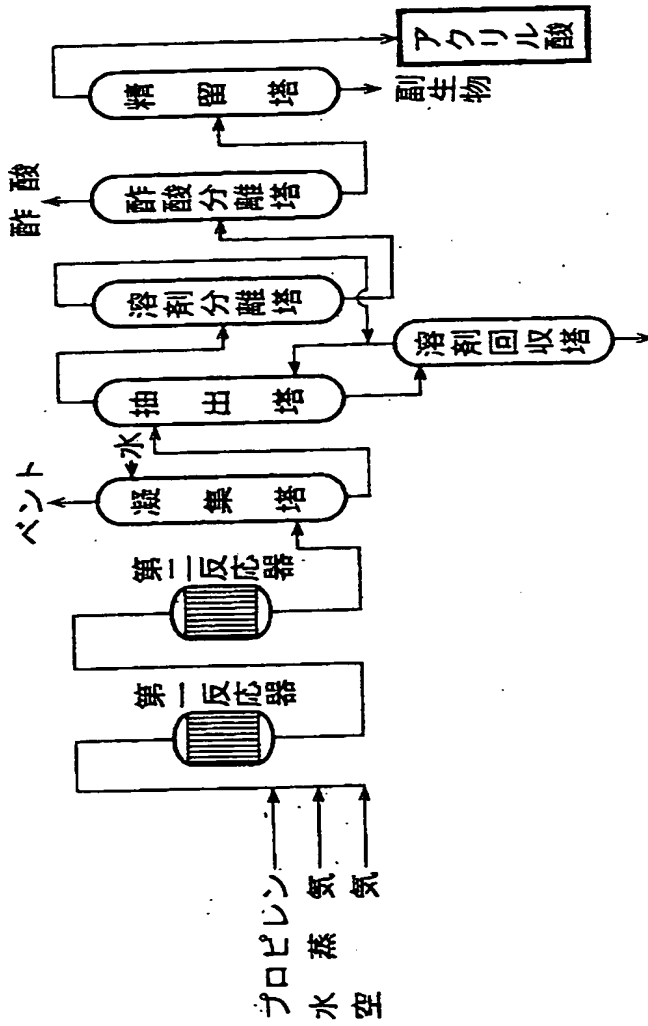
反応器のマンホールノズル付近の断面図である。

【符号の説明】

- 1 0 第 1 反応器
- 2 0 第 2 反応器
- 3 0 クエンチ塔
- 4 0 廃ガス燃焼装置
- 4 1 ゲージ等
- 4 2 ノズル
- 4 3 不活性ガス導入用ポート
- 5 0 マンホールノズル
- 5 3 不活性ガス導入用ポート

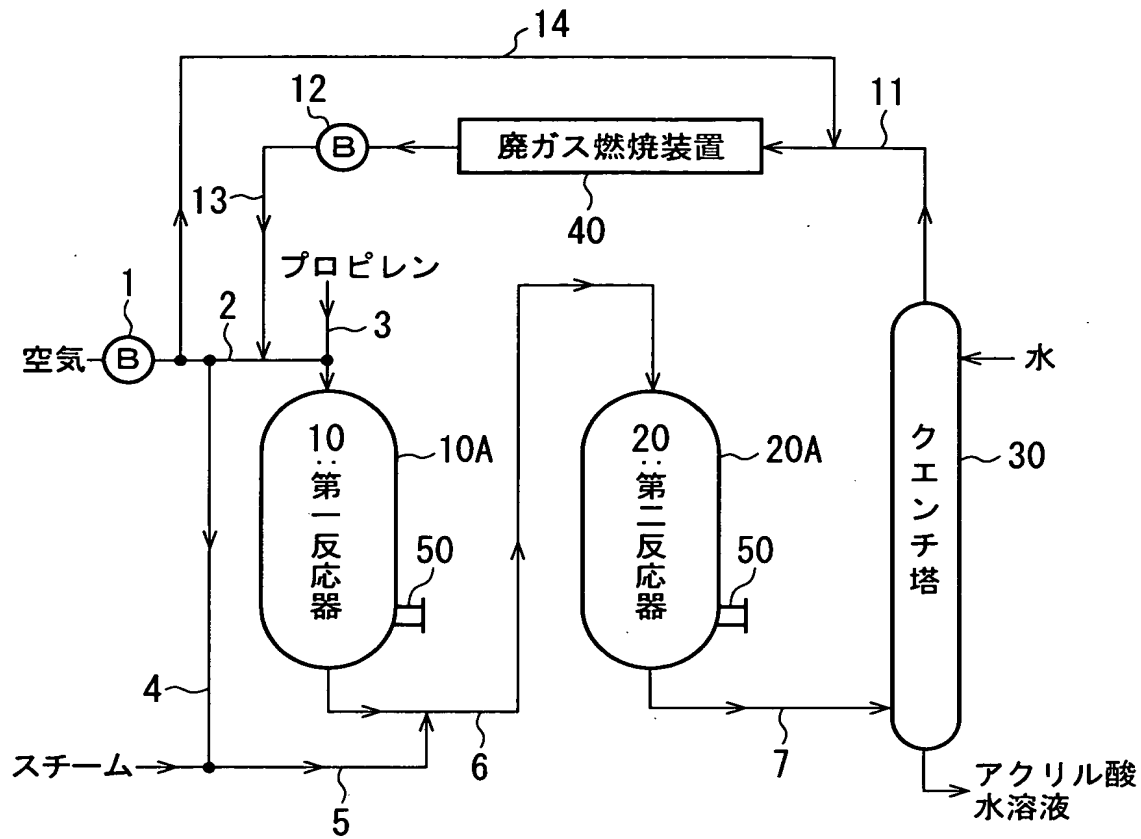
【書類名】 図面

【図 1】

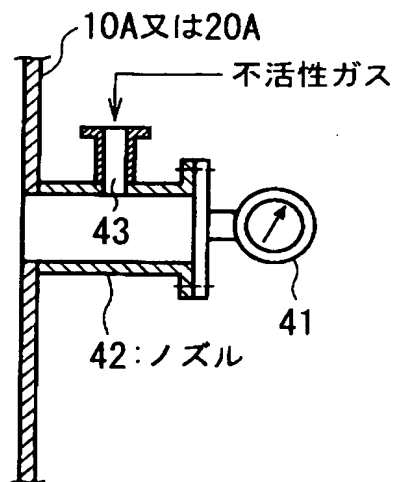


アクリル酸の製造プロセス(プロピレン二段酸化法)

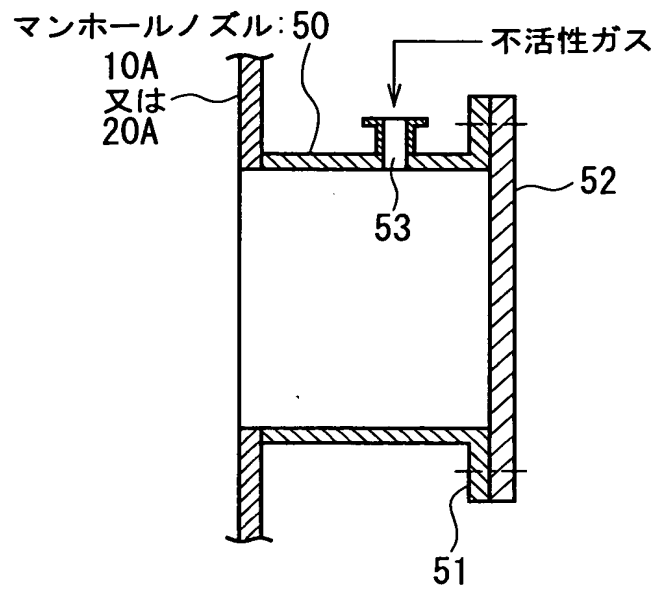
【図2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応器本体内部での酸化反応が安定して進行する酸化反応器と、この酸化反応器を用いた（メタ）アクリル酸類の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 反応器本体 1 0 A と、該反応器本体から突設されたゲージ取付用ノズル 4 2 と、マンホールノズル 5 0 とを有する酸化反応器において、該ノズル 4 2 及びマンホールノズル 5 0 内に導入用ポート 4 3, 5 3 から不活性ガスを導入する。この酸化反応器を用いて（メタ）アクリル酸類を製造する。

【選択図】 図 3



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社